

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-289404

(43)Date of publication of application : 05.11.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 04-115250

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 09.04.1992

(72)Inventor : NAKAMURA TATSUYA
KASUYA TAKASHIGE
CHIBA TATSUHIKO
KANBAYASHI MAKOTO
INABA KOJI

(54) PRODUCTION OF SUSPENSION POLYMERIZATION METHOD TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the polymerized toner which prevents bumping, foaming, etc., at the time of distillation and contains residual monomers and byproducts at lower ratios by subjecting a polymerizable monomer system to a suspension polymn. in an aq. medium and adding a silicone compd. thereto before and/or during a distillation stage.

CONSTITUTION: The polymerizable monomer system is subjected to the suspension polymn. in the aq. medium and the silicone compd. is added thereto before and/or during the distillation stage. The reasons that the silicone compd. is particularly effective are that this compd. has not a bubble rupturing effect but a bubble suppressing effect, unlike alcohols, that the compd. does not adversely affect the electrostatic chargeability which is one of the important characteristics among the toner characteristics and that the compd. exhibits its effect with an extremely slight amt., like a nonionic activator. As a result, the toner which can prevent the bumping and foaming quality is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2923820

[Date of registration] 07.05.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

1101 411

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】特許公報(B2)
(11)【特許番号】第2923820号
(24)【登録日】平成11年(1999)5月7日
(45)【発行日】平成11年(1999)7月26日
(54)【発明の名称】懸濁重合法トナー粒子の製造方法
(51)【国際特許分類第6版】

G03G 9/087

【FI】

G03G 9/08 384

【請求項の数】13

【全頁数】7

- (21)【出願番号】特願平4-115250
(22)【出願日】平成4年(1992)4月9日
(65)【公開番号】特開平5-289404
(43)【公開日】平成5年(1993)11月5日
【審査請求日】平成8年(1996)11月28日
(73)【特許権者】
【識別番号】000001007
【氏名又は名称】キヤノン株式会社
【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)【発明者】
【氏名】中村 達哉
【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)【発明者】
【氏名】粕谷 貴重
【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)【発明者】
【氏名】千葉 建彦
【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)【発明者】
【氏名】神林 誠
【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)【発明者】
【氏名】稲葉 功二
【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(74)【代理人】
【弁理士】
【氏名又は名称】豊田 善雄(外1名)
【審査官】菅野 芳男
(56)【参考文献】
【文献】特開 昭64-70765(JP, A)
【文献】特開 昭60-103355(JP, A)
【文献】特開 平3-85547(JP, A)

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】(i)重合性単量体系を水系媒体中で懸濁重合する重合工程、及び(ii)得られた懸濁液から水系媒体を留去することにより、得られる懸濁重合トナー粒子から残存している重合性単量体を除去する蒸留工程を有する懸濁重合法トナー粒子の製造方法であって、該重合工程によって得られた懸濁液に対して、該蒸留工程前及び／又は該蒸留工程中にシリコン化合物を添加して、該蒸留工程を行うことを特徴とする重合法トナー粒子の製造方法。

【請求項2】該懸濁液に対して該シリコン化合物をシリコン分で1～200ppm添加することを特徴とする請求項1に記載の重合法トナー粒子の製造方法。【請求項3】該シリコン化合物は、シリコン消泡剤であることを特徴とする請求項1に記載の重合法トナー粒子の製造方法。【請求項4】該シリコン化合物は、ジメチルポリシロキサンであることを特徴とする請求項1に記載の重合法トナー粒子の製造方法。【請求項5】該蒸留工程で、懸濁液に水系媒体を添加しつつ水系媒体を留去することを特徴とする請求項1に記載の重合法トナー粒子の製造方法。【請求項6】該蒸留工程で、減圧下及び／又は超音波照射下において、懸濁液に水系媒体を添加しつつ水系媒体を留去することを特徴とする請求項1に記載の重合法トナー粒子の製造方法。【請求項7】該蒸留工程で、該懸濁液の固液比が変化しないように、該懸濁液に水系媒体を添加しつつ水系媒体を留去することを特徴とする請求項1に記載の重合法トナー粒子の製造方法。【請求項8】該蒸留工程で、該懸濁液の液量が変わらないように、該懸濁液に水系媒体を添加しつつ水系媒体を留去することを特徴とする請求項1に記載の重合法トナー粒子の製造方法。【請求項9】該蒸留工程で、懸濁液に水を添加しつつ水を留去することを特徴とする請求項1に記載の重合法トナー粒子の製造方法。【請求項10】該蒸留工程で、得られるトナー粒子の示差走査熱量計測定による吸熱ピークのピークトップ温度以上に該懸濁液を加熱して該水系媒体を留去することを特徴とする請求項1に記載の重合法トナー粒子の製造方法。【請求項11】該蒸留工程で、該懸濁液からの該水系媒体の留去量は、該懸濁液の5乃至100重量%であることを特徴とする請求項1に記載の重合法トナー粒子の製造方法。【請求項12】該重合性単量体系は、重合性単量体、着色剤及び荷電制御剤を含有していることを特徴とする請求項1に記載の重合法トナー粒子の製造方法。【請求項13】該重合性単量体系は、重合性単量体、着色剤、荷電制御剤及びワックス類を含有していることを特徴とする請求項1に記載の重合法トナー粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、潜像を顕像化する方法に用いられる懸濁重合法トナー粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法は米国特許第2, 297, 691号明細書等に記載されている如く、多数の方法が知られており、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、或いは溶剤蒸気等により定着し複写物を得る。また、トナーを用いて現像する方法、或いはトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案され、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

【0003】従来、これらの目的に用いるトナーは一般に熱可塑性樹脂中に染・顔料からなる着色剤を溶融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所望の粒径を有するトナーを製造してきた。

【0004】この製造方法はかなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限、即ちトナー用材料の選択範囲に制限がある。例えば樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に可能な製造装置で微粉碎し得るものでなくてはならない。ところがこういった要求を満たすために樹脂着色剤分散体を脆くすると、実際に高速で微粉碎した場合に形成された粒子の粒径範囲が広くなり易く、特に比較的大きな割合の微粒子がこれに含まれるという問題が生ずる。さらに、このように脆性の高い材料は、複写機等現像用に使用する際、さらなる微粉碎ないしは粉化を受け易い。また、この方法では、着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ完全に均一に分散することは困難であり、その分散の度合によっては、カブリの増大、画像濃度の低下や混色性・透明性の不良の原因となるので、分散に注意を払わなければならない。また、破断面に着色剤が露出することにより、現像特性の変動を引き起こす場合もある。

【0005】一方、これら粉碎法によるトナーの問題点を克服するため、特公昭36-10231号、同43-10799号及び同51-14895号公報等により懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。懸濁重合法においては、重合性単量体、着色剤、重合開始剤さらに必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を均一に溶解又は分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。

【0006】この方法は粉碎工程が全く含まれないため、トナーに脆性が必要ではなく軟質の材料を使用することができ、また、粒子表面への着色剤の露出等が生ぜず、均一な摩擦帯電性を有するという利点がある。

【0007】しかしながら、この懸濁重合法トナーは、上述のとおり着色剤、荷電制御剤等のトナー特性付与剤が溶解、又は分散された重合性単量体系の重合反応を行なうのであるが、これらのトナー特性付与剤の中には、重合反応を抑制するものが少なくない。特に着色剤、荷電制御剤などを多量に用いた場合など、得られた重合法トナー粒子中に、未反応の単量体が多く残存したり、副生成物が生成したりする傾向にある。このような残存モノマーや副生成物を多く含んだトナーは、定着時の悪臭、トナーの流動性低下による画質の低下、耐ブロッキング性の低下等を招くといった問題点があった。

【0008】これら問題点を解決する手段として、半減期の異なる二種類の重合開始剤を用いる等の提案がなされているが、充分満足の行く方法ではない。また、特開平1-303450号公報においては、懸濁重合法により得られた重合生成物を、単量体成分は溶解するが、重合体成分は溶解しない高揮発性有機溶媒中に浸漬して攪拌した後、該溶媒中から重合生成物を取り出し、乾燥する方法が提案されているが、この方法は、固液分離を2回行なうなど製法が複雑であり、また、有機溶媒に可溶のトナー特性付与剤が使用できないといった問題がある。

【0009】さらに特開平1-70765号公報においては、懸濁重合後得られる樹脂のTg以上の温度で加熱し、重合終了時の水量に対して5~50重量%の水を留去するトナー用樹脂の製造方法が提案されている。この方法によれば確かに残存モノマー量の少ない樹脂が得られるが、蒸留時に突沸、発泡等が発生し、安定した生産が行なえないという問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題を解決し、残存モノマー、副生成物の少ない懸濁重合法トナー粒子の製造方法を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、蒸留時の突沸、発泡等を防ぎ、懸濁重合法トナー粒子を効率良く製造する方法を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、現像特性の優れた懸濁重合法トナー粒子の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段及び作用】上記の本発明の目的は、以下の本発明の構成により達成される。

【0014】すなわち、本発明は、(i)重合性単量体系を水系媒体中で懸濁重合する重合工程、及び(ii)得られた懸濁液から水系媒体を留去することにより、得られる懸濁重合法トナー粒子から残存している重合性単量体を除去する蒸留工程を有する懸濁重合法トナー粒子の製造方法であって、該重合工程によって得られた懸濁液に対して、該蒸留工程前及び／又は該蒸留工程中にシリコン化合物を添加して、該蒸留工程を行うことを特徴とする重合法トナー粒子の製造方法である。

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】本発明者らは鋭意検討の結果、重合性単量体系を水系媒体中で懸濁重合し、蒸留工程前及び／又は蒸留工程中にシリコン化合物を添加することで蒸留時に突沸、発泡等を防ぎ、残存モノマーや副生成物の少ない重合法トナー粒子を効率良く得られることを見い出した。

【0017】即ち、粒子中の残存モノマー量、副生成物量を減少させるべく懸濁液を蒸留しようとする、突沸、発泡が発生しやすい。これは、懸濁液中に含有される荷電制御剤等の各種トナー特性付与剤、また、分散安定剤等が原因であると考えられる。

【0018】そこで、消泡剤の添加が考えられるが、本発明者らは、各種消泡剤、たとえば、アルコール類、ノニオン系活性剤、シリコン化合物等を用いて検討を行なったところ、特にシリコン化合物が、有効であり、かつ、トナー特性に悪影響を及ぼさないことを見い出した。

【0019】シリコン化合物が特に有効である理由としては、アルコール類のような破泡作用ではなく、抑泡作用があること、更に、ノニオン系活性剤のように、トナー特性の中でも重要な特性の1つである帯電性に悪影響を及ぼさないこと、また非常に微量で効力を発揮することなどが挙げられる。

【0020】本発明に使用されるシリコン化合物としては、ジメチルポリシロキサン等、シリコン消泡剤が挙げられる。

【0021】使用量としては懸濁系に対して、シリコン分で1～200ppmが好ましい。

【0022】添加方法としては、蒸留中に連続的に滴下、スプレーによる吹きつけ、あらかじめ添加しておく、また、反応容器の壁面に塗布しても良い。

【0023】水系媒体の留去の方法としては、得られるトナー粒子の、示差走査熱量計(DSC)測定による吸熱ピークのピークトップ温度以上に加熱しながら、懸濁液量の5～100重量%の水系媒体を留去する方法が挙げられる。

【0024】水系媒体の留去量は、5重量%以上であることが必要であり、これより低いとトナー粒子中の残存モノマーが充分少なくならない。逆に100重量%を超えた場合、残存モノマー量の減少は、もはやほとんど認められず、また、残存モノマー量としては本発明の目的を達するに充分である。

【0025】また、留去を行なうことで、懸濁液の固液比が大きくなり、粒子同士の合一、また、反応容器壁への粒子の付着等の発生を防ぐために、固液比が変化しないように、水系媒体を添加しつつ、留去を行なっても良い。

【0026】また、トナー粒子の物性上、留去温度をあまり上げられない場合、減圧下及び／又は超音波を照射しながら水系媒体を留去することで、粒子同士の合一、反応容器壁への粒子付着を防ぐことが可能となる。また、超音波照射は、粒子中の残存モノマーを粒子外へ効率良く追い出してくれる。

【0027】ただし、この場合もなるべく吸熱ピークトップ温度に近い温度で留去するのが好ましい。これは吸熱ピークトップ温度以下ではトナー中の残存モノマーがトナー粒子中に閉じ込められ、残存モノマーが除去しにくくなるためである。

【0028】本発明に使用される重合性単量体系を構成する重合性単量体、及び着色剤等のトナー特性付与剤としては、以下のものが挙げられる。

【0029】重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類；その他アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【0030】これらの単量体は単独、又は混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独で、又は他の単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0031】本発明では、単量体系に、極性基を有する樹脂を添加して重合しても良い。本発明に使用できる極性樹脂を以下に例示する。

(1)カチオン性重合体としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの含窒素単量体の重合体もしくはスチレン、不飽和カルボン酸エステル等との共重合体が挙げられる。

(2)アニオン性重合体としては、アクリロニトリル等のニトリル系単量体、塩化ビニル等の含ハロゲン系単量体、アクリル酸・メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、その他不飽和二塩基酸・不飽和二塩基酸無水物、ニトロ系単量体等の重合体もしくはスチレン系単量体等との共重合体が挙げられる。これら極性樹脂は、トナー粒子の表面付近に局在化することで、トナー粒子の耐ブロッキング性を向上する。

【0032】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、鉄黒の他、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等の染料；黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等の顔料がある。

【0033】本発明においては重合法を用いてトナー粒子を得るため、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサン等でグラフト処理を行っても良い。

【0034】本発明では、磁性体を添加してもよいが、これも表面処理を行って用いるのが好ましい。

【0035】また、本発明において熱ロール定着時の離型性を良くする目的で、トナー粒子中に炭化水素系化合物等一般に離型剤として用いられているワックス類を配合しても良い。本発明に用いられるワックス類としては、パラフィン・ポリオレフィン系ワックス及び、これらの変性物、例えば、酸化物やグラフト処理物の他、高級脂肪酸、及びその金属塩、アミドワックスなどが挙げられる。これらワックスは環球法(JIS K2531)による軟化点が40～130℃、好ましくは50～120℃を有するものが望ましく、軟化点が40℃未満ではトナーの耐ブロッキング性及び保形性が不十分であり、130℃を超える場合では離型性の効果が不十分となる。これら離型剤の添加量としては一般に重合性単量体100重量部あたり1.0～100重量部使用することが好ましい。

【0036】本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー材料中に荷電制御剤を添加しておくことが望ましい。これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻害性・水相移行性の殆ど無いものが用いられ、例えば正荷電制御剤としてニグロシン系染料・トリフェニルメタン系染料・四級アンモニウム塩・アミン系及びポリアミン系化合物等が挙げられ、負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物・含金属モノアゾ系染料化合物・スチレンーアクリル酸共重合体・スチレンーメタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0037】重合開始剤としては、いずれか適当な重合開始剤、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤; ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化合物系重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、重合性単量体の0.5~20重量%の添加量が好ましい。

【0038】本発明では、架橋剤を添加してもよく、好ましい添加量としては、0.001~15重量%である。

【0039】本発明で用いられる各種特性付与を目的とした添加剤は、トナー粒子に添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の重量平均径の1/10以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

【0040】1) 流動性付与剤: 金属酸化物(酸化ケイ素, 酸化アルミニウム, 酸化チタンなど)・カーボンブラック・フッ化カーボンなど。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0041】2) 研磨剤: 金属酸化物(チタン酸ストロンチウム, 酸化セリウム, 酸化アルミニウム, 酸化マグネシウム, 酸化クロムなど)・窒化物(窒化ケイ素など)・炭化物(炭化ケイ素など)・金属塩(硫酸カルシウム, 硫酸バリウム, 炭酸カルシウムなど)など。

【0042】3) 滑剤: フッ素系樹脂粉末(フッ化ビニリデン, ポリテトラフルオロエチレンなど)・脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛, ステアリン酸カルシウムなど)など。

【0043】4) 荷電制御性粒子: 金属酸化物(酸化錫, 酸化チタン, 酸化亜鉛, 酸化ケイ素, 酸化アルミニウムなど)・カーボンブラックなど。

【0044】これら添加剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.1~10重量部が用いられ、好ましくは、0.1~5重量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。

【0045】本発明において用いられる水系媒体には、いずれ適当な安定化剤を添加する。例えば、無機化合物として、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩・ポリアクリル酸及びその塩・デンプン等を水相に分散させて使用できる。この安定化剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.2~20重量部を使用することが好ましい。

【0046】また、これら安定化剤の微細な分散のために、0.001~0.1重量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散安定剤の所期の作用を促進するためのものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0047】これら分散安定剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いがより細かい粒子を得るために、水系媒体中にて該無機化合物を生成させても良い。

【0048】例えばリン酸カルシウムの場合、高攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合するとよい。

【0049】本発明で用いられる重合トナーは、以下の如き方法にて得られる。即ち、重合性単量体中に離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー・超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に通常の

攪拌機又はホモミキサー・ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズ、一般に $30\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するように攪拌速度・時間を調整し造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降・浮遊が防止される程度の攪拌を行えば良い。反応終了後、懸濁液に水系媒体を添加しつつ、水系媒体を留去して、分散安定剤を除去し、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0050】上記工程において、重合温度は 40°C 以上、一般的には $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良い。

【0051】本発明における粒度分布測定について述べる。

【0052】測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピューター(キヤノン製)を接続し電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

【0053】測定法としては前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、さらに測定試料を0.5～50mg加える。

【0054】試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして $100\mu\text{m}$ アパチャーを用いて $2\sim 40\mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。これら求めた体積平均分布、個数平均分布より、重量平均粒径を得る。

【0055】本発明における吸熱ピークトップ温度はDSC-7(パーキンエルマー社製)を用いて昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行ない、1回目の昇温時のDSCカーブにおいて最大の吸熱を示すピークから求めた。

【0056】また、残留重合性単量体及び副生成物量の定量は、トナー0.2gをTHF4mlに溶解したものを、ガスクロマトグラフィーにて以下の条件で内部標準により測定した。

【0057】

G. C. 条件 測定装置: N_2 , $2\text{Kg}/\text{cm}^2$ $50\text{ml}/\text{min}$.

split 比 1:60, 線速度 $30\text{mm}/\text{sec}$.

カラム:ULBON HR-1 $50\text{m}\times 0.25\text{mm}$ 昇温: 50°C 5min. hold $\downarrow 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

100°C $\downarrow 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

200°C hold 試料量:2 μl 標示物質:トルエン【0058】以下、実施例及び比較例に基づき本発明を具体的に説明する。

【0059】

【実施例】

実施例1 イオン交換水709gに0.1M- Na_3PO_4 水溶液451gを投入し 60°C に加温した後、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて12,000rpmにて攪拌した。これに1.0M- CaCl_2 水溶液67.7gを徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

【0060】

スチレン 170g n-ブチルアクリレート 30g C. I. ピグメントブルー15:3 10g パラフィンワックス(m. p. 70°C) 30g ジーtert-ブチルサリチル酸金属化合物 5g 上記処方を 60°C に加温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて12,000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10gを溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、 60°C 、 N_2 雰囲気下において、TKホモミキサーにて10,000rpmで20分間攪拌し、重合性単量体系を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、 60°C で1時間反応させた後、液温を 80°C とし、5時間反応させた。

【0061】重合反応終了後、消泡剤としてFSアンチフォームDB-110N(ダウコーニング社製)0.5g(シリコン分 約50ppm)を添加し、300mmHg減圧下、懸濁液の液量が変わらないように水を添加しつつ、懸濁液の100wt%分の水を留去した。留去時、発泡及び突沸が防げ容易に蒸留が行なえた。その後、冷却し、塩酸を加え $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解させ、濾過、乾燥を行ない、重合トナー粒子を得た。得られたトナー粒子の粒径は重量平均径 $8.5\mu\text{m}$ でシャープな粒度分布を有していた。また、

DSC測定による吸熱ピークトップ温度は70℃であった。また、残存モノマー、副生成物(ベンズアルデヒド)量は、合計で50ppmであった。

【0062】得られたトナー粒子100重量部に対して、BET法による比表面積が200m²/gである疎水性シリカ0.7重量部を外添した。この外添トナー7重量部に対して、アクリルコートされたフェライトキャリア93重量部を混合し、現像剤とした。この現像剤及び外添トナーを用いて、キヤノン製フルカラー複写機CLC-500で画出しを行なったところ、臭気は発生せず良好な画像が得られた。

【0063】

実施例2実施例1において、消泡剤として、FSアンチフォーム544(ダウコーニング社製)0.05g(シリコン分 約30ppm)を用いた以外は、同様の操作を行なった。留去時、発泡及び突沸が防げ容易に蒸留が行なえた。

【0064】得られたトナー粒子の粒径は重量平均径8.3μmでシャープな粒度分布を有していた。また、DSC測定による吸熱ピークトップ温度は70℃であった。また、残存モノマー、副生成物(ベンズアルデヒド)量は、合計で65ppmであった。

【0065】実施例1と同様にして外添トナー、及び現像剤を用意し、画出し評価を行なったところ、臭気は発生せず良好な画像が得られた。

【0066】

実施例3実施例1において、消泡剤としてSM5512(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)0.2g(シリコン分 60ppm)を用いた以外は、同様の操作を行なった。留去時、発泡及び突沸が妨げ容易に蒸留が行なえた。

【0067】得られたトナー粒子の粒径は重量平均径8.7μmでシャープな粒度分布を有していた。また、DSC測定による吸熱ピークトップ温度は70℃であった。また、残存モノマー、副生成物(ベンズアルデヒド)量は、合計で75ppmであった。

【0068】実施例1と同様にして外添トナー、及び現像剤を用意し、画出し評価を行なったところ、臭気は発生せず良好な画像が得られた。

【0069】

比較例1実施例1において、消泡剤を使用せずに同様に操作を行なったところ、留去時、発泡及び突沸が発生し、容易に蒸留が行なえなかった。

【0070】

比較例2実施例1において、消泡剤として、オクチルアルコールを用いた以外は同様に操作を行なったところ、留去時に若干の効果は認められたが、得られたトナーは、流動性が悪く、画質も劣っていた。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、留去時の突沸、発泡を防止でき、品質の優れた懸濁重合法トナー粒子が得られる。